

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-070268

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

(51)Int.Cl. C04B 41/88
C01B 31/00
C23C 4/08

(21)Application number : 03-262568

(71)Applicant : TOCALO CO LTD
TOYO TANSO KK

(22)Date of filing : 17.09.1991

(72)Inventor : HARADA YOSHIO
TAKEUCHI JUNICHI
OKUNISHI SHIGEO
TOJO TETSURO
HIRAIWA JIRO
KURODA KOJI

(54) CARBON MEMBER WITH MELT-SPRAYED METAL COATING LAYER EXCELLING IN ADHERENCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enlarge the performance and use as carbon products by providing large adherence of a melt-sprayed coating layer and the property of coating material as well as of carbon raw material.

CONSTITUTION: The surface of carbon raw material is first blast-cleaned. On the cleaned surface is melt-sprayed with metal or alloy consisting of at least one of Cr, Ti, V, W, Mo, Zr, Nb and Ta whose ratio of linear expansion coefficient to carbon is 0.73-1.44 and which have large chemical affinity to carbon at the interface or its alloy with Ni, Al, Cr and stainless steel. The melt-sprayed coating layer may be formed in multilayer by melt-spraying other material whose linear expansion coefficient is outside the above range on the upper layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3179812

[Date of registration] 13.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70268

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/88	R	6971-4G		
C 0 1 B 31/00		7003-4G		
C 2 3 C 4/08		6919-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全7頁)

(21)出願番号	特願平3-262566	(71)出願人	000109875 トーカロ株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号
(22)出願日	平成3年(1991)9月17日	(71)出願人	000223842 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号
		(72)発明者	原田 良夫 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号
		(72)発明者	竹内 純一 兵庫県神戸市東灘区本庄町2丁目5番12号
		(74)代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密着性に優れた金属溶射被覆層を有する炭素部材

(57)【要約】

【目的】 溶射被覆層の密着力が大きく、かつ炭素素材特性に加え、被覆材の特性を有して炭素製品としての性能、用途の拡大を目指す。

【構成】 炭素素材の表面を、まずブラスト処理し、その上に炭素に対する線膨張係数比が0.73~1.44で界面における炭素との化学的親和力の大きいCr、Ti、V、W、Mo、Zr、NbおよびTaのうちから選ばれる1種以上の金属もしくはそれらの合金、またはそれらとNi、Al、Crおよびステンレス鋼との合金を溶射する。この溶射被覆層は線膨張係数が上記の範囲内でない他の材料を上層に溶射した多層状に形成されてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材料の表面に、金属溶射被覆層を有する炭素部材において、予めブラスト処理したこの炭素材料表面に、炭素に対する線膨張係数比が0.73~1.44であり、界面における炭素との化学的親和力の大きいもののうち、Cr, Ti, V, W, Mo, Zr, NbおよびTaの中から選ばれるいずれか1種以上の金属もしくはその合金の溶射被覆層を形成してなる密着性に優れた金属溶射被覆層を有する炭素部材。

【請求項2】 上記金属溶射被覆層のさらにその上面に、線膨張係数比が1.44を超える金属もしくは線膨張係数比が0.73未満の非金属化合物を重ねて溶射被覆し、多層状溶射被覆層を形成してなる請求項1に記載の炭素部材。

【請求項3】 上記溶射金属・合金に対し、溶射すべき材料の線膨張係数比が1.85以下となる条件の下で、Ni, Al, Cu, Coもしくは鉄合金を加え、混合状態もしくは合金状態にして、これを基材に溶着して金属溶射被覆層を形成してなる請求項1に記載の炭素部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面に密着性に優れた金属溶射被覆層を有する炭素部材に関するものであり、炭結炭素製の各種ロール類、金属及びガラス質溶解増塊、各種電池及び電解用電極、飛翔体構造部材、発熱体、ラケット・ゴルフ・釣竿などのスポーツレジャー用品などに好適に用いられる炭素部材について提案する。

【0002】

【従来の技術】 炭素製品は、軽量で化学的・熱的安定性に優れ、非金属でありながら熱や電気伝導性に優れる他、とくに繊維状に加工した製品については、高温環境下において鋼鉄にも勝る機械的強度を有することから、化学、繊維、高分子、金属精練、窯業などの先端工業分野で広く採用されている。しかし、一方でこの炭素製品は、耐摩耗性に乏しく、かつ金属との接合力が低いという欠点があり、そのために他の材料との複合化による欠点の除去が不可欠であった。

【0003】 従来、炭素製品に見られる上述した欠点を克服する手段として、炭素と高分子あるいは金属などの異種材料との複合化が一般的であり、最近では、電気めっき法、化学めっき法、物理的蒸着法（PVD）、化学的蒸着法（CVD）、溶射法などによる金属被覆法が注目されている。しかしながら現在までのところ、電気めっき法、化学めっき法、PVD法およびCVD法は、製品の形状や寸法によっては制約があり、また得られる金属被覆層が比較的薄いことから、金属被覆層としての機能を十分に発揮する金属被覆層が得られていない。

【0004】 これに対し、金属被覆層を溶射法によって形成する方法では、製品の形状や大きさによる制限が少なく、また任意の金属を自由にしかも他の金属被覆法に

比べて厚くできる点で有利な方法と言える。例えば、特開昭50-221591号公報に記載された方法は、正にこのような利点に着目し、炭素電極の集電部材接触面に、溶射法によって金属層を形成させる方法について提案している。この既知技術の特徴は、Ba, Pb, Zn, Cu, Ag, Al, Ni, Fe, ステンレス鋼、黄銅、青銅、モネルメタルなどを溶射材料として、これらのいずれか一種のものを、電気溶線式溶射法により溶射被覆して炭素電極を製作するところにある。ただし、この技術については、プラズマ溶射法や爆発溶射法を利用するとき、炭素製品が溶射熱源によって酸化されたり、破壊されるため好ましくないという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 さらに、この特開昭50-221591号公報に記載された電気溶線式溶射法により、炭素部材表面に金属を溶射する方法については、①溶射材料が、線材に加工し得る軟らかい金属に限定され、いわゆる炭素との接合に適した金属の使用ができない場合があり、②また、この従来技術が推奨する溶射金属は、炭素との接合強度が弱く、③しかも、電気溶線式溶射法であるから、被覆加工速度が遅く、かつ作業能率が悪い、という欠点があった。

【0006】 本発明の目的は、このような欠点がないのはもちろん、とくに、金属溶射被覆層と基材となる炭素材料との密着力が強く、優れた複合機能を発揮する炭素製品を得るのに有効な技術を確立することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者は、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、炭素製品の表面を予めアルミナでブラスト処理し、その後、炭素の線膨張率が近い値をもつうえに、炭素との化学的親和力の強い金属、またはそれらの合金、さらにはそれらと他の金属や合金あるいはセラミックス等との混合物を溶射した場合には、上述した課題克服に著しい効果を示すことを知見し、本発明を完成した。すなわち本発明は、炭素材料の表面に、金属溶射被覆層を有する炭素部材において、予めブラスト処理したこの炭素材料の表面に、炭素に対する線膨張係数比が0.73~1.44であり、界面において炭素との化学的親和力の大きいもののうち、Cr, Ti, V, W, Mo, Zr, NbおよびTaの中から選ばれるいずれか1種以上の金属もしくはその合金の溶射被覆層を形成してなる密着性に優れた金属溶射被覆層を有する炭素部材である。また、本発明は、上記金属溶射被覆層のさらにその上面に、線膨張係数比が1.44を超える金属もしくは線膨張係数比が0.73未満の非金属化合物を重ねて溶射被覆し、多層状溶射被覆層を形成してなる炭素部材、および上記溶射金属・合金に対し、溶射すべき材料の線膨張係数比が1.85以下となる条件の下でNi, Al, Cu, Coもしくは鉄合金を加え、混合状態もしくは合金状態にして、これを基材に溶着して金属被覆層を形成してなる炭素部

材、を提案する。

【0008】

【作用】本発明において、炭素材料の表面を被覆するための溶射金属材料の種類を、Cr, Ti, V, Nb, Zr, Mo, Taおよびその合金に限定した理由は、これらの金属または合金は、それぞれの線膨張係数が、 $4.5 \sim 8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$)の範囲内であり、これは炭素材料の線膨張係数($4.2 \sim 6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; 室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$)と近いことにある。

*
表 1

($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$)

金 属	Cr	Ti	V	W	Mo	Zr	Nb	Ta
線膨張係数	6.6	8.9	8.3	4.5	5.1	5.0	7.2	6.5
線膨張係数比	1.05	1.44	1.34	0.73	0.82	0.81	1.16	1.05

【0010】これらの金属の線膨張係数と炭素材料との線膨張係数 ($5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) との比: すなわち線膨張係数比 (金属の線膨張係数/炭素の線膨張係数) は、表 1 に示すとおり、0.73 \sim 1.44の範囲にある。従って、これらの金属の2種以上を混合したりまたは合金化して溶射材料とするときは、その混合物または合金の線膨張係数は、 $0.45 \sim 1.85 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $0.73 \sim 1.44 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の値を示すものであれば使用することができる。

【0011】さらには、本発明の溶射金属材料の対象とならない、いわゆるNi, Al, Cu, Fe合金 (ステンレス鋼) などの線膨張係数が1.59を超えるような金属または合金であっても、本発明に適合する上記溶射金属材料 (Cr, Ti, etc.) に混合し、その混合物を溶射被覆してもよく、この場合、この金属・合金混合物の線膨張係数と炭素材料との線膨張係数比が、1.85以下になるようにしなければならない。このような線膨張係数比に維持すれば、熱膨張差に起因する接合部の剥離現象を防止することができる。

【0012】次に、本発明の溶射金属・合金については、これらの金属・合金と炭素との化学的親和性が優れていることが必要である。すなわち、溶射時の金属・合金等の微粒子は、被着面に向かって溶融状態となって飛行するが、それが炭素材料面に衝突して被覆層を形成するとき、これらの金属ならびに合金については、物理的に結合した積層構造となることに加え、両材料間には強い化学的親和力によっても結合することが判った。一般に、金属と炭素との化学的親和力の強さについては、次に示すような序列が知られており、本発明の金属は、いずれも強い親和力を有するものである。

Nb>Ti>V>W>Mo>Cr>Mn>Fe>Ni>Co>Si

【0013】なお、本発明で用いる上記金属・合金は、

*【0009】一般に、異質の材料どうしを接合する場合、この接合すべき両材料の線膨張係数に差があると、使用時に温度変化などを受けた場合など、その接着面で剪断応力を発生し、この応力が接合力よりも大きくなると剥離することとなる。そこで、本発明において用いる溶射金属材料は、線膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を示す金属およびそれらの合金の一種または二種以上を用いることとした。これらの金属・合金は、炭素材料の線膨張係数との差が小さい特徴がある。

高温の溶射環境中において、空気中の酸素によって酸化され易い一面をもっている。しかし、これらの酸化物は、いずれも昇華温度が低く (例えば、 MO_2 : 795°C , WO_3 : 1600°C , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 は、それぞれ 1370°C 以上の温度で昇華する) プラズマ、燃焼ガスなどの溶射熱源中では、非常に気揮され易いという特徴がある。このため、炭素材料 (基材) に衝突した際に、金属粒子の表面に形成される酸化膜は微小となり、それ故に炭素との化学的親和力を阻害するようなこともなく被覆層の密着性が向上する。なお、気揮されずに残留している多少の酸化膜については、マクロ的な意味において炭素による還元反応によって除去される。

【0014】次に、本発明にかかる炭素部材は、上述した金属・合金等の溶射被覆層を形成した後、さらにその上層部に、Ni, Al, Cu, Caなどの線膨張係数が1.85を超える金属を溶射被覆して多層状の被覆層を形成してもよい。また、上層に形成するものとしては、逆に、線膨張係数が0.73よりも小さい Al_2O_3 や ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , W, C, TiC , Cr_3C_2 などのセラミックス、あるいはそのサーメット材料を溶射被覆して多層状被覆層としてもよい。このように、本発明は、炭素材料 (基材) の表面に、多種類の金属・合金あるいはセラミックス等を被覆することができ、この意味において本発明の用途は、各種の産業分野に亘ることが予想され、工業的価値は頗る大きい。

【0015】さて、本発明において、上記金属溶射被覆層の厚みは、炭素材料表面に、0.05 \sim 5mmの厚さに溶射被覆することが望ましい。この厚みが0.05mm未満では、金属被覆層の効果を十分に発揮させることができず、一方、5mmを超える層の被覆層では作業に長時間を要し、また金属消費量が多くなり、経済的にも不利である。なお、線膨張係数が上記特定の範囲内のものよりも大きい

材料、あるいは逆に小さい材料を溶射して多層状被覆層とするときは、下層の上記金属溶射被覆層は上述の厚みは薄くてもよい。

【0016】本発明の方法において上記金属・合金を溶射して金属溶射被覆層とする方法は、溶射熱源として、プラズマ、燃焼ガス炎、爆発エネルギーなどを使用する方法の適用が可能であり、そして溶射環境も大気中はもとより、減圧下のアルゴンガス雰囲気中でも溶射加工できる。

【0017】このように、溶射方法によると、被覆金属・合金の形態は、線状はもとより、粉末状の金属を使用することができるので、線状に加工できない金属、例えばひをはじめ線状加工が極めて困難で、加工できたととしても非常に高価となる金属、例えばNb, Ta, Wを採用することができ、炭素との接合に適した金属を自由に選択できる。とくに本発明では、粉末状態の金属溶射材料を使用することができるので、異種金属どうしを任意の配合比で混合することができ、多用途にに適した金属溶射被覆層を形成することができる。なお、かかる溶射粉末材料は、混合状態であっても、高温のプラズマ炎中を通過する際には、粉末が溶融状態となるため、冶金反応によって完全に合金化して炭素材料表面に付着するものが多く含まれ、これが本発明被覆層の密着力向上に大きく寄与している。以上説明したような機構によって、炭素材料の表面に、密着性に優れた金属溶射被覆層が形成される。

【0018】

【実施例】

実施例1

断面構造からなる高密度炭素焼結材（巾50×長100×厚10mm）を試験母材とし、先ず、これをAl₂O₃（#60）でブラスト処理し、その後この表面に、電気溶線式溶射法（アーク溶射）、酸素・アセチレン燃焼炎を熱源とする粉末式溶射法（フレイム溶射）、アルゴンガスを主成分とする大気プラズマ溶射（大気プラズマ溶射）、空気を除いた後アルゴンガスで100～200mbarに減圧調整した雰囲気中でプラズマを熱源とする溶射法（減圧プラズマ溶射）によって、表2に示す各種の溶射材料を150μm厚に溶射被覆した。その後、この金属溶射被覆した炭素焼結板から直径25mmの円形試料を切り取り、図1に示すような密着力測定方法によって、金属溶射被覆層と炭素母材との密着性を測定した。なお、図示の1、2は固定治具、3は焼結炭素材、4は溶射被覆層、5は合成樹脂による接合部を示す。

【0019】この密着性の測定は、直径25mm×長さ90mm

の炭素鋼（SS400）を2本準備し、それぞれの端面部に熱硬化性のエポキシ樹脂を塗布し、これを金属溶射被覆層とその反対側の炭素試験母材部に圧着させ、150℃×90minの加熱によって樹脂を焼付け固化させた。なお、図1において、1及び2は炭素鋼製の治具、3は焼結炭素材、4は溶射被覆層部、5は合成樹脂による接合部である。

【0020】表2に各溶射材料に応じた金属溶射被覆層の密着力測定結果を示した。この結果から明らかなように、本発明実施例の場合、密着力はいずれも300kgf/cm²を超えたのに対し、比較材料である金属溶射被覆層の密着力の方は極めて低く、いずれも200kgf/cm²未満で剥離した。また、これらの剥離部を光学顕微鏡が観察したところ、剥離の大部分は金属被覆層と炭素母材との境界部で発生していた。

【0021】さらに、非常に密着力の小さい金属被覆層（No.9, 12, 13, 15）について、引張り試験前、すなわち、溶射直後の溶射被覆層部の断面を光学顕微鏡によって観察したところ、この時点ですでに溶射被覆層が炭素母材から剥離する直前の状態を呈しているものや、外観上からは異常は認められないものの、金属被覆層と炭素母材の境界が完全に遊離しているものが認められた。

【0022】これに対し、本発明の金属溶射被覆層（No.1～8）は、いずれも300kgf/cm²以上の密着力を示しており、また、破断部は、炭素母材の中央部近傍に限られ、金属被覆層と炭素母材とは境界部を良好な密着性を示していた。この結果から明らかなように、本発明の金属被覆層の密着力は、炭素材料（基材）それ自体の引張強度（470 kgf/cm²）よりさらに大きくなっているものも認められた。

【0023】なお、上記の試験において、本実施例に採用した溶射法のうち、アーク溶射では線状の金属を使用することとなるが、Cr, V, W, Nb, Taの各金属線は市販されていない（技術上あるいは経済的に製造できない）ので、粉末状として供試し、他の溶射法によって被覆層を形成した。本発明の金属を被覆する溶射法としては、減圧プラズマ溶射が最も良好な密着性を示したが、大気プラズマ溶射やその他の溶射法でも優れた密着力を有する被覆層が形成されることが判明した。すなわち、この実施例からわかるように、溶射法の相違により被覆金属の種類の方が密着性に大きな影響を与えることがうかがえる。

【0024】

【表2】

区 別	No.	被覆金属	線膨張 係数比	溶 射 法				剝離の 有無
				アーク 溶射	フレーム 溶射	大気プラズマ 溶射	減圧プラズマ 溶射	
発 明 例	1	Cr	1.05	—	470	470	470	○
	2	Ti	1.44	350	320	335	405	○
	3	V	1.84	—	320	350	450	○
	4	W	0.73	—	—	405	490	○
	5	Mo	0.82	310	—	380	420	○
	6	Zr	0.81	—	280	380	405	○
	7	Nb	1.16	—	—	390	420	○
	8	Ta	1.05	—	—	470	470	○
比 較 例	9	Al	3.80	55	35	18	20	×
	10	Co	2.02	65	40	58	60	×
	11	Fe	1.55	140	130	145	180	×
	12	Ni	2.15	35	38	42	51	×
	13	Cu	2.74	28	25	25	20	×
	14	Zn	5.00	35	41	20	20	×
	15	スチール鋼	2.58	30	41	28	22	×

【備考】 一印 実施せず

剝離の有無 ○印：剝離なし ×印：剝離部あり

【0025】実施例2

実施例1と同じ炭素母材に対し、本発明の金属溶射材料粉末を表3に示すような配合で2種以上を混合した溶射材料を調整し、大気プラズマ溶射法によって、150 μm 厚さの被覆層を形成し、その密着力を実施例1と同じ方法によって測定した。

【0026】また、比較のため、同じく表3に示すような比較粉末材料を用い、同じ150 μm 厚の被覆を形成させ、その密着力を測定した。第3表は、このときの結果

30 を示したもので、比較例の金属溶射被覆層はすべて40kg f/cm^2 以下の密着力を示すのに対し、本発明の金属溶射被覆層は、実施例1と同様に炭素母材のほぼ中央部付近が破壊されるものの、金属溶射被覆層は健全で優れた密着力を示した。これらの結果から本発明の金属被覆は、単体のみならず混合した状態で使用しても、その被覆は強い密着力を有することが判明した。

【0027】

【表3】

區別	No.	溶射金属(重量比)	密着力(kgf/cm ²)
適 合 例	1	Cr(80)-Ti(20)	385
	2	Cr(60)-Mo(40)	395
	3	Nb(80)-Ta(20)	405
	4	Cr(60)-Ta(20)-Nb(20)	420
	5	Cr(40)-W(10)-Nb(30)-Ta(20)	410
比 較 例	6	Ni(80)-Cu(20)	40
	7	Co(40)-Ni(40)-Fe(20)	38
	8	Cu(80)-Zn(15)-Al(5)	27

【0028】実施例3

この実施例では、本発明に適合する金属であるCr粉末中に、本発明で用いる金属材料に適合しないNi、Cuを任意の割合で混合し、この混合溶射材料を、大気プラズマ溶射して被覆層を形成したときの密着力を、実施例1と

同じ方法で測定した。
【0029】図2は、混合比の異なる金属溶射被覆層と炭素母材との線膨張係数比と被覆層の密着力の関係を示したものである。この図に示す結果から明らかなように、本発明に適合する金属としてCrを用い、これに不適合のNiを10wt%～99wt%、Cuを15wt%～99wt%をそれぞれ混合してなる溶射材料を溶射した場合、その割合が少ない場合には、高い密着力を示すことがわかる。一方、NiやCuの混合割合を多くして線膨張係数比が大きくなると、密着力は低下する傾向が認められる。すなわち、溶射被覆層/炭素母材の線膨張係数比が1.85が限界被覆層となることが見え、それ故にこの値以下のCr/Ni、Cu混合比を有する合金の溶射被覆層は、高い密着力を示すことが判明した。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、焼結した炭素母材上に炭素との線膨張係数比が0.73～1.44の範囲内にある金属・合金、またはそれらと他の材料との混合物であって線膨張係数比が1.85以下である材料を溶射した被覆層については、炭素粒子の結合力よりむしろ強い密着力を有する。従って、本発明によれば、炭素母材が有する特性はそのまま具有し、一方で従来は欠点とされていた耐

摩耗性金属部材などとの接合特性については改善できるという相乗的な効果がもたらされる。しかも、本発明によれば、各種セラミックスを被覆形成した炭素部材の製造が可能となるため、外観美の向上と共に、セラミックスによる絶縁被覆の形成も容易となり、炭素製品としての性能の向上、及び用途の拡大の面に大きな効果がある。

【図面の簡単な説明】

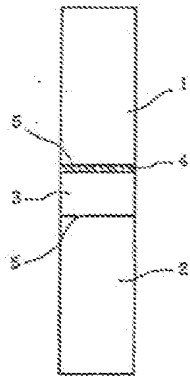
【図1】図1は、焼結炭素母材上に形成した溶射金属被覆層の密着力を測定する要領を示した説明図である。

【図2】図2は、Cr粉末にNi粉末あるいはCu粉末を任意の割合で添加混合した材料を大気プラズマ溶射法によって焼結炭素母材上に被覆を形成した場合の両材料の見掛け上の線膨張係数比と金属被覆層の密着力との関係を示したグラフである。なお、図中の矢印は、密着力測定時において、炭素母材の中央部が破壊されたときの測定値を示したものである。したがって、矢印部は、金属被覆層の平均密着力が測定値以上を示すことを表わしている。また、図中の白丸は、Cr粉末にNi粉末を添加した金属被覆層、そして黒丸は、Cr粉末にCu粉末を混合した金属被覆層の密着力を示したものである。

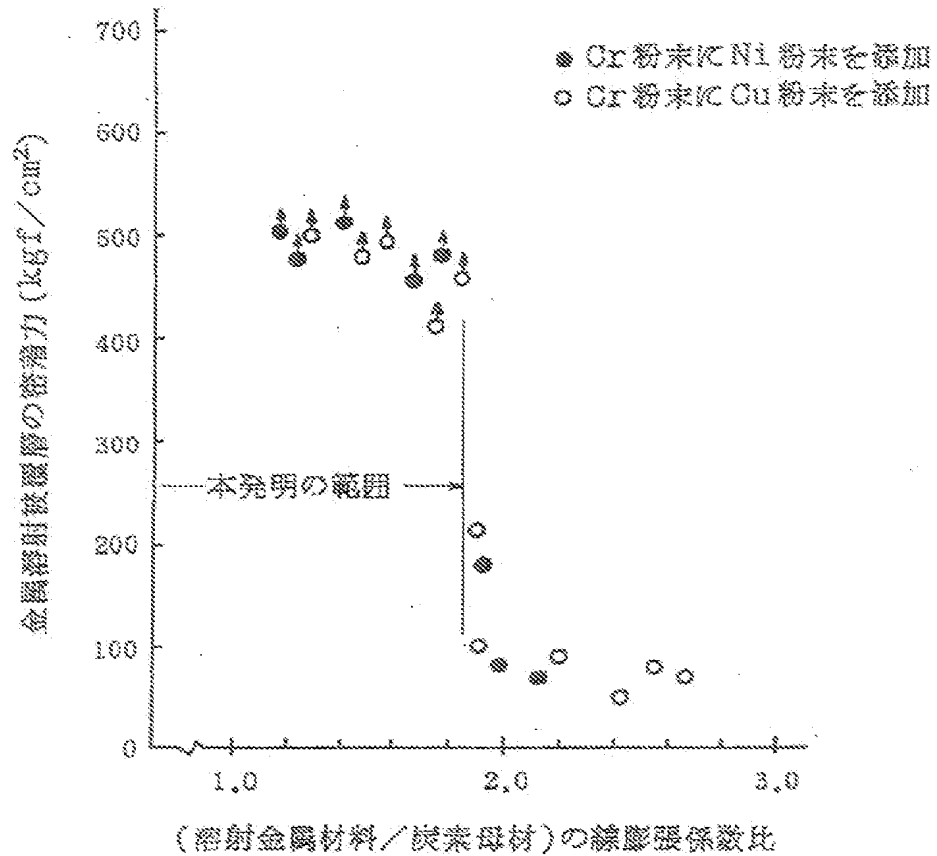
【符号の説明】

- 1、2 治具
- 3 焼結炭素材
- 4 溶射被覆層部
- 5 合成樹脂による接合部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 奥西 茂生

兵庫県西宮市大屋町32番20号

(72)発明者 東城 哲朗

京都府京都市西京区大原野東竹の里町2丁目1番、16-401

(72)発明者 平岩 次郎

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目11番10号

(72)発明者 黒田 浩二

大阪府豊中市東豊中町1丁目28-36